

Charakterisierung eines Mehrkomponenten-Lithiumlithats durch eine Kombination von Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und theoretischen Studien**

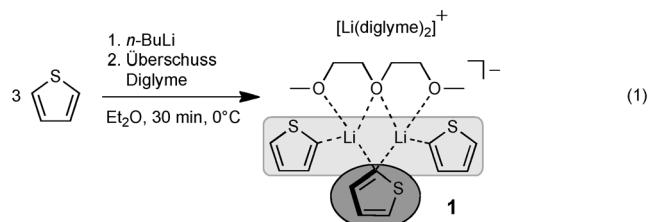
Ann-Christin Pöppler, Markus Granitzka, Regine Herbst-Irmer, Yu-Sheng Chen, Bo B. Iversen, Michael John, Ricardo A. Mata und Dietmar Stalke*

Abstract: Untersuchungen mithilfe von Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und Rechnungen ermöglichen die vollständige Charakterisierung des ungewöhnlichen Lithiumlithats $[Li(\text{diglyme})_2][(\text{diglyme})Li_2(C_4H_3S)_3]$ im Festkörper und in Lösung. Es setzt sich zusammen aus einem komplexen Anion, bestehend aus drei Carbanionen, zwei Lithiumkationen sowie einer Lewis-Base, und einem separierten Lithiumkation, das von zwei Lewis-Basen koordiniert wird. Während das Mehrkomponenten-Lithat die einzige Spezies im Festkörper ist, konnten NMR-Spektroskopie und theoretische Ansätze zeigen, dass in Lösung eine weitere Spezies, das Dimer $[(\text{diglyme})Li(C_4H_3S)]_2$ neben dem Lithat in einem von der Polarität des Lösungsmittels abhängigen Verhältnis vorliegt. Nur durch die Kombination der genannten Methoden gelingt eine zuverlässige Gesamtbeschreibung.

Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen sind ein wichtiger Bereich der Organolithiumforschung. Im Festkörper wie auch in Lösung liegen diese Verbindungen in einer Vielzahl unterschiedlicher Aggregate und Bindungsmotive vor, die durch ein komplexes Zusammenspiel aus Lösungsmitteleffekten, zugesetzten Lewis-Basen und der Natur des Carbanions selbst beeinflusst werden.^[1] Während in unpolaren Lösungsmitteln größere Aggregate und Kontaktionenpaare (contact

ion pairs, CIPs) dominieren, werden diese in Lösungsmitteln mit höheren dielektrischen Konstanten schrittweise zu kleineren Aggregaten und solvensseparierten Ionenpaaren (solvent-separated ion pairs, SSIPs) umgewandelt. Das Vorliegen derartiger Spezies wurde bereits 1933 aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen diskutiert^[2] und schließlich in den frühen 1950er Jahren von Wittig et al. an Phenyllithium nachgewiesen.^[3] In der Organolithiumchemie sind Lithiumlithate $[Li(\text{donor})_n]^+[LiR_2]^-$ mit einem anionischen „Tripelion“ selten. Allerdings ist bekannt, dass sterischer Anspruch^[4] und mehrzählige Liganden^[5] (besonders Kronenether^[6] und Hexamethylphosphoramide^[7]) ihre Bildung begünstigen. Dabei können sowohl Tripelionen mit lokalisierten sp^2 - und sp^3 -zentrierten Carbanionen als auch delokalisierte Lithium- π -Komplexe wie Cyclopentadienyllithium oder Carbamide gebildet werden.^[8]

Die am häufigsten verwendeten Methoden zur Strukturbestimmung von Organolithiumverbindungen sind die Röntgenstrukturanalyse sowie die NMR-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung.^[9] Ausführliche mechanistische Studien konnten zeigen, dass Reaktivität und Selektivität stark von den vorliegenden Aggregaten abhängen.^[10] Dabei geht man im Fall von Lithiumamiden und Organolithiumverbindungen hauptsächlich von Monomeren, Dimeren, offenen Dimeren und SSIPs aus.^[11] Dies unterstreicht die Wichtigkeit einer sorgfältigen Strukturbestimmung, will man Reaktionsbedingungen und damit auch Reaktionswege positiv beeinflussen. Im Zuge unserer Studien zu lithiierten Thiophenen^[12] konnten wir ein zuvor unbekanntes, kohlenstoffzentriertes Lithiumlithat herstellen. Dessen Struktur und Aggregation wurden mithilfe von Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie in Kombination mit computerchemischer Strukturberechnung untersucht.



Schema 1. Die Reaktion von Thiophen, n BuLi und einem Überschuss Diglyme liefert reproduzierbar Kristalle des solvensseparierten Ionenpaares **1**. Dunkelgrau kennzeichnet Fragmente ähnlich einer dimeren Struktur, Hellgrau betont Monomer-ähnliche Motive.

[*] Dr. A.-C. Pöppler, Dr. M. Granitzka, Dr. R. Herbst-Irmer, Dr. M. John, Prof. Dr. D. Stalke

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de

Dr. R. A. Mata
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Göttingen (Deutschland)

Dr. Y.-S. Chen
University of Chicago, Argonne, IL (USA)

Prof. Dr. B. B. Iversen
Center for Materials Crystallography, Department of Chemistry and
iNANO, Aarhus University (Dänemark)

[**] Wir danken dem von der DNRF geförderten Centre of Materials Crystallography (DNRF93). ChemMatCARS Sector 15 wird hauptsächlich von der National Science Foundation/Department of Energy (Grand NSF/CHE-1346572) unterstützt. Die Verwendung der Advanced Photon Source wurde vom U.S. Department of Energy, Office of Science und Office of Basic Energy Sciences (Contract No. DE-AC02-06CH11357) unterstützt. Wir danken Rockwood Lithium für Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406320> zu finden.

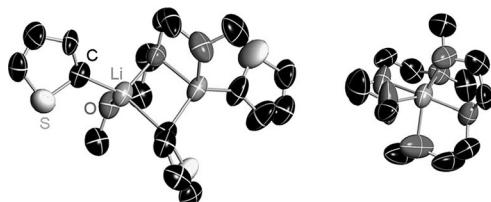


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[Li(\text{diglyme})_2][(\text{diglyme})\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3]$ (1) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Nur die Hauptdomäne ist abgebildet, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Durch Aufbewahrung des Reaktionsprodukts von Thiophen mit $n\text{BuLi}$ in Et_2O nach Zugabe eines Überschusses Diglyme bei -19°C konnten reproduzierbar sehr temperaturempfindliche Kristalle erhalten werden, die sich beim Entfernen des Lösungsmittels zersetzen. Sie konnten als $[Li(\text{diglyme})_2][(\text{diglyme})\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3]$ **1** [Schema 1, Gl. (1)] charakterisiert werden.^[29] **1** kristallisiert in der orthorhomischen Raumgruppe *Pbca* mit einem vollständigen SSIP in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 1). Obwohl durch den hohen Grad an Fehlordnung im Kristall (weitere Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen (SI)) keine detaillierte Diskussion der Bindungslängen und -winkel möglich ist, kann das generelle Strukturmotiv eindeutig bestimmt werden. Das Anion besteht aus fünf geladenen Teilchen, nämlich zwei Lithiumkationen und drei Carbanionen. Eine μ -verbrückende Thienyleinheit (dunkelgrau) koordiniert beide Lithiumkationen wie in dimeren R_2Li_2 -Aggregaten, während die Umgebung der anderen beiden Reste (hellgrau) einem monomeren Motiv mit nur einem $\text{Li}-\text{C}_\alpha$ -Kontakt ähnelt. Die Koordinationssphäre wird durch ein μ -koordiniertes Diglymemolekül vervollständigt. Das bekannte Gegenion $[\text{Li}(\text{diglyme})_2]^+$ kann in vielen weiteren Festkörperstrukturen beobachtet werden.^[13]

Diese homometallische Mehrkomponenten-Lithiumlithatstruktur ist nach unserem Wissen noch unbekannt, auch wenn der generelle Aufbau aus fünf geladenen (zwei positiven und drei negativen) Einheiten häufig für Heterodimetall-„At“-Komplexe (besonders Magnesiate und Zinkate) beobachtet wird.^[14] Dabei beträgt die Summe der Ladungen null, sodass sowohl im Festkörper als auch in Lösung häufig neutrale Komplexe vorliegen.

Für eine gründliche Analyse des Verhaltens in Lösung wurden Kristalle von **1** direkt aus der Mutterlauge in NMR-Röhrchen überführt, in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gelöst und abgeschmolzen. Trocknung oder längere Handhabung der Kristalle bei Raumtemperatur führte zur Zersetzung, wohingegen die hergestellte Lösung mehrere Tage stabil war. Mit dieser Probe wurden ^1H -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Experimente sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur durchgeführt. Wegen eines schnellen Austauschs der Diglymemoleküle zwischen Kationen- und Anionenkoordination konnte bei Raumtemperatur jeweils nur ein Signalsatz beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum können die zu 2-Thienyllithium gehörenden Signale sowie diejenigen des Überschusses Diglyme sowie von Thiophen und Et_2O aus der Kristallisationslösung direkt zugeordnet werden (Abbildung 2). Die ^{13}C -chemische Verschiebung des lithiumgebun-

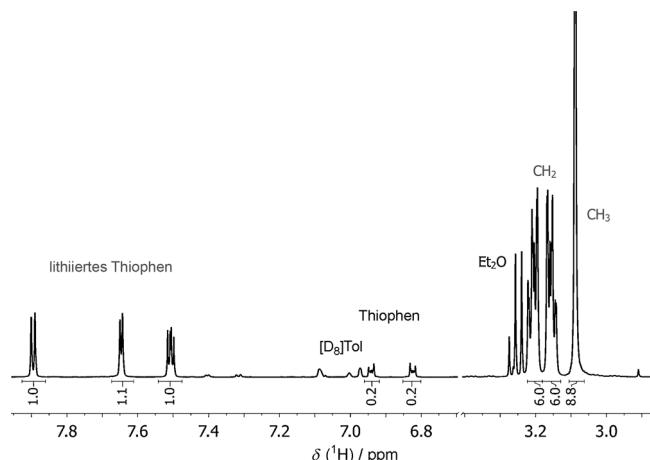


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektrum von **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 25°C . Die zugehörigen Integrale, Unreinheiten und Lösungsmittelsignale sind gekennzeichnet. Bedingt durch den schnellen Austausch bei Raumtemperatur wird für Diglyme nur ein Signalsatz beobachtet.

denen quartären Kohlenstoffatoms wurde bereits in einer vorigen Studie zur Aggregation von Thienyllithium als Indikator verwendet.^[12] Der hier beobachtete Wert von $\delta = 172.5$ ppm (vollständiges Spektrum siehe SI) liegt im Bereich von bekannten Dimeren, die durch Koordination von Lewis-Basen wie Dimethoxyethan (DME) oder *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-1,2-diamin (TMEDA) gebildet werden. Eine vollständige Zuordnung der Signale bei Raumtemperatur erfolgte mithilfe von COSY- sowie HSQC- und HMBC-Experimenten (siehe SI).

Zur Unterscheidung der verschiedenen Lithiumumgebungen in einem möglichen SSIP wurden Tieftemperatur-NMR-Experimente bei 0 , -25 , -50 und -80°C durchgeführt. Im gesamten Temperaturbereich wurde dabei nur ein sich verbreiternder Signalsatz im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Das ursprüngliche ^7Li -Singulett spaltet jedoch bei -80°C in mindestens drei verschiedene Signale mit unterschiedlichen Linienbreiten auf (Abbildung 3). Ausgehend von der SSIP-

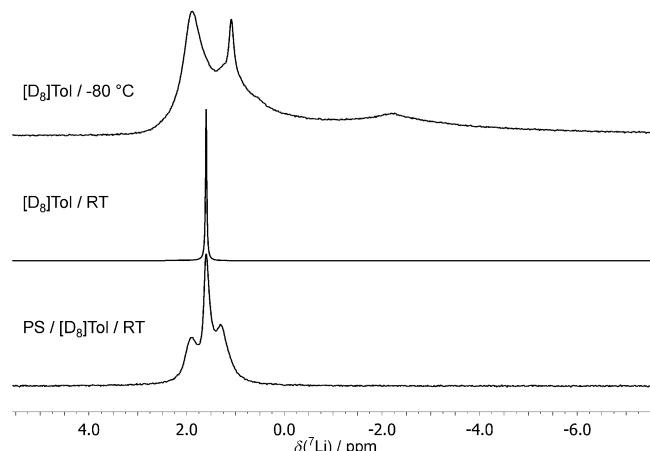


Abbildung 3. Tieftemperatur- ^7Li -NMR-Spektrum von **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -80°C (oben) sowie zugehörige isotrope (Mitte) und anisotrope NMR-Spektren (unten) bei Raumtemperatur.

Festkörperstruktur wären zwei verschiedene Lithiumumgebungen zu erwarten, ebenso wie eine erhöhte Linienbreite für das niedrigsymmetrische, komplexe Anion.^[4b] Deshalb lässt ein Spektrum mit drei oder mehr Signalen auf zusätzliche und in Lösung austauschende Spezies schließen. Derartige Umlagerungen sind sowohl im Festkörper als auch in Lösung literaturbekannt.^[9a,b,15]

Diffusions- und Kern-Overhauser-Effekt(HOE)-Experimente bei tiefen Temperaturen wurden durch die starke Linienverbreiterung erschwert (siehe SI). Als Zwischenfazit lässt sich daher ziehen, dass in Lösung mehr als zwei Spezies vorliegen, die sich bei -80°C immer noch im schnellen Austausch miteinander befinden. Dadurch ist keine eindeutige Signalzuordnung bei tiefer Temperatur möglich, und alle weiteren Experimente wurden ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt.

In einem nächsten Schritt wurden ^1H - und ^7Li -DOSY-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Hierbei stimmt der Diffusionskoeffizient der Thienyleinheit mit dem aus dem ^7Li -DOSY-Experiment bestimmten Wert ($D = 8.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) überein. Dies bedeutet, dass alle Lithiumatome entweder stark an einen Thietylrest gebunden oder zumindest in eine Spezies mit identischem Diffusionskoeffizienten eingebaut sind. Für Diglyme wurde ein hiervon abweichender Diffusionskoeffizient ($D = 1.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) bestimmt, was auf einen vorliegenden Überschuss zurückzuführen ist. Dadurch wird ein gemittelter Wert zwischen koordinierten und freien Molekülen beobachtet. Zusätzlich wurde noch der $^1\text{H},^7\text{Li}$ -HOE-Aufbau durch Aufnahme von $^1\text{H},^7\text{Li}$ -HOESY-Spektren mit verschiedenen Mischzeiten (0.01–0.8 s) untersucht. Dieser hatte bereits in vorigen Arbeiten zur Beschreibung von Aggregaten in Lösung beitragen können.

Abbildung 4a zeigt ein charakteristisches $^1\text{H},^7\text{Li}$ -HOESY-Spektrum. Dort können Kreuzsignale sowohl zum Thietylproton als auch zu den CH_2 - und CH_3 -Gruppen des koordinierenden Diglymemoleküls beobachtet werden. Die Auftragung der aus den Spektren extrahierten absoluten Integrale als Funktion der Mischzeit liefert einen typischen HOE-Aufbau (siehe SI). Im Anschluss wurde die Steigung des HOE-Aufbaus bei kurzen Mischzeiten bestimmt und mit den Li-H-Abständen der geometrieeoptimierten SSIP-Struktur verglichen (schwarze Vierecke in Abbildung 4b). Dabei scheinen die Methylkontakte durch die Abstände aus der Geometrieeoptimierung überrepräsentiert zu sein. Dies ist ein weiterer Indikator dafür, dass die Aggregation von **1** in Lösung nicht hinreichend durch eine einzelne Struktur, z.B. ein SSIP, beschrieben werden kann. Denkbare Erweiterungen des Modells wären die Dissoziation eines Seitenarms sowie eine zusätzlich vorliegende Spezies wie ein Dimer mit zweizähniger Koordination durch beide Diglyme-Einheiten.

Um komplementäre Informationen zu möglichen Aggregaten in Lösung zu bekommen, wurde eine anisotrope Probe hergestellt. Dazu wurde ein Polystyrolstäbchen (0.2 Vol.-% Divinylbenzol) eine Woche in einer Lösung aus **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gequollen. Dies erfolgte wegen der Empfindlichkeit des Lithiumlithats bei 4°C , was besonders für empfindliche Verbindungen geeignet ist.^[16] Das ^7Li -NMR-Spektrum in anisotroper Umgebung (Abbildung 3, unten) zeigt ein sauber aufgespaltenes quadrupolares Triplett mit

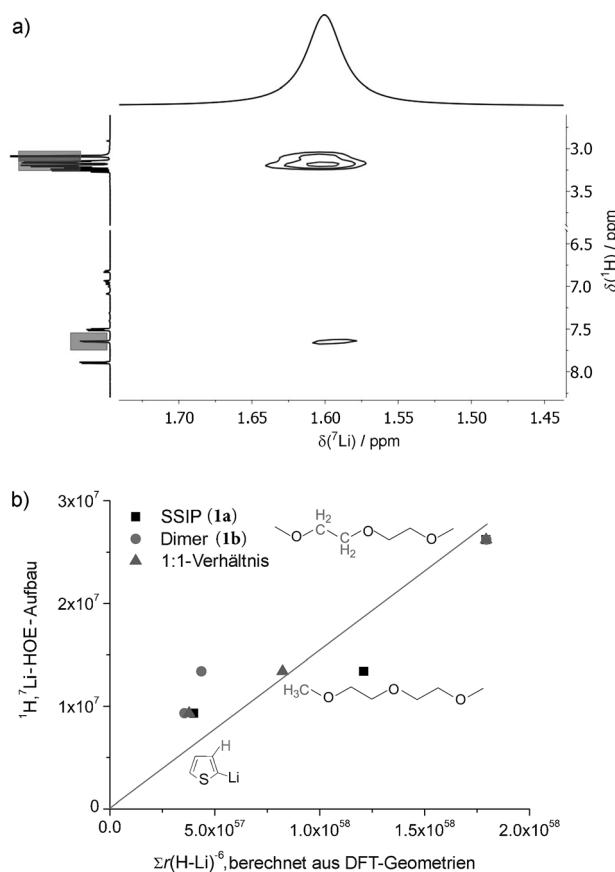


Abbildung 4. a) Charakteristisches $^1\text{H},^7\text{Li}$ -HOESY-Spektrum von **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ mit einer Mischzeit von 0.5 s. Kreuzsignale können zum benachbarten Thietylproton sowie zu den CH_2 - und CH_3 -Gruppen von Diglyme beobachtet werden. b) Vergleich der Steigung des HOE-Aufbaus mit berechneten $\Sigma r(\text{H-Li})^{-6}$ des SSIP (Quadrat), des Dimers (Kreis) und einer Mischung aus beiden (Dreieck).

$\Delta\nu_Q = 48 \text{ Hz}$, was ein niedrigsymmetrisches Aggregat (Symmetrie geringer als T_d) kennzeichnet.^[17]

Um ausgehend von den NMR-spektroskopischen Experimenten ein tieferes Verständnis der Vorgänge in Lösung zu erhalten, wurden außerdem elektronische Strukturberechnungen einer Reihe von möglichen Aggregaten durchgeführt. Unter der Bedingung eines 1:1:1-Verhältnisses von Thiophen, Lithium und Diglyme wurden das Lithiumlithat (**1a**) sowie das Dimer (**1b**), das Monomer (**1c**) und das Trimer (**1d**) als mögliche Strukturmotive identifiziert. Tetramere Einheiten und Aggregate höherer Symmetrie wurden nicht betrachtet. Um den Fehlordnungen der Thietylringe Rechnung zu tragen, wurden die verschiedenen Orientierungen einzeln bearbeitet. Außerdem wurden die beiden ionischen Spezies des SSIP einzeln optimiert. Durch den geringen sterischen Anspruch der Thienyleinheit ist die Bildung weiterer so genannter „At“-Spezies (Tripelionen und solvensseparierte Monomere) nicht begünstigt. Erste Berechnungen der Strukturen **1a-d** lieferten nur stabile Minima für Strukturtypen **1a-c** (Abbildung 5a), während die Optimierung der trimeren Struktur nur Dimere produzierte.

Die in den ersten Rechnungen erhaltenen Strukturen wurden anschließend auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau^[18]

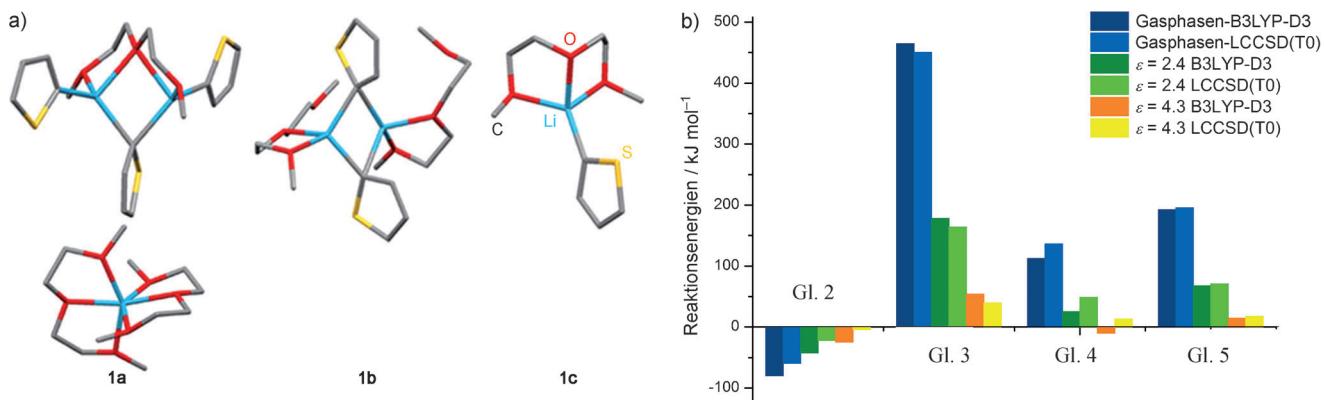
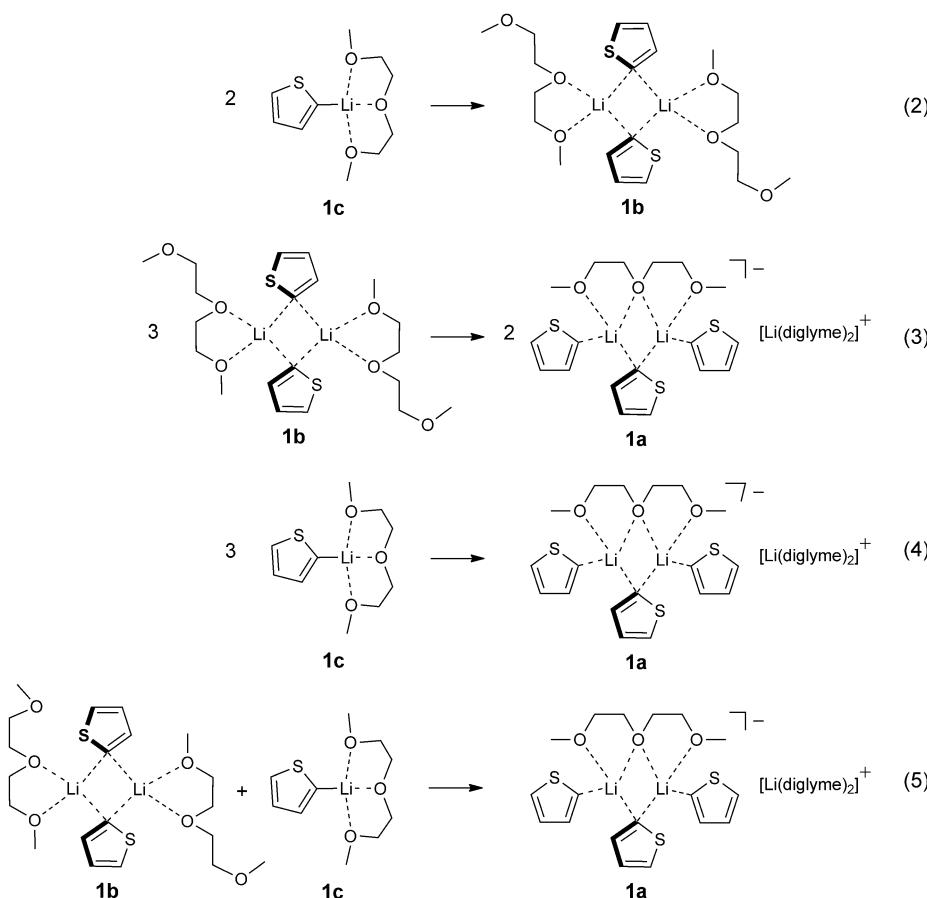


Abbildung 5. a) Strukturen aus der finalen Verfeinerung mit B3LYP-D3/def2-TZVP (**1a**: SSIP, **1b**: Dimer, **1c**: Monomer; siehe Schema 2). Das SSIP **1a** wurde einzeln verfeinert. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. b) Reaktionsenergien möglicher Umwandlungen. B3LYP-D3 und Lokale Coupled-Cluster-Theorie wurden zusammen mit COSMO-Korrekturen für die Lösungsmittelumgebung, $\varepsilon = 2.4$ (Toluol) und $\varepsilon = 4.3$ (Et_2O), angewendet.



Schema 2. Berechnete Umwandlungen von **1** (siehe auch Abbildung 5).

optimiert (Abbildung 5a; kartesische Koordinaten und weitere Details der Rechnungen siehe SI) und die dazugehörigen Gibbs-Bildungsenergien inklusive der Lösungsmittelleffekte durch das COSMO-Modell berechnet.^[19] Dabei wurden sowohl Toluol ($\varepsilon = 2.4$; NMR-Lösungsmittel) als auch Et_2O ($\varepsilon = 4.3$; Lösungsmittel der Synthese) einbezogen. Lokale

Coupled-Cluster-Ansätze wurden zudem verwendet, um die elektronischen Energien zu berechnen (LCCSD(T0)).^[20] Der verwendete Basissatz für letztere war cc-pVTZ^[21] (cc-pCVTZ^[22] für Li, Korrelation der 1s-Elektronen). DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm Paket ORCA,^[23] Wellenfunktionsberechnungen mit Molpro2010.1 durchgeführt.^[24]

Um Aussagen über die thermodynamische Stabilität der verschiedenen Aggregate treffen zu können, wurden die Gibbs-Energien zur Berechnung der Gibbs-Reaktionsenergien verwendet. Analog zu Schema 2 wurden verschiedene Umwandlungen betrachtet [z.B. zwei Monomere **1c** ergeben ein Dimer **1b**; Gl. (2) in Schema 2]. Die so erhaltenen Werte sind in Abbildung 5b gezeigt. Betrachtet man den allgemeinen Trend der Energien beim Übergang von der Gasphase in die Lösungsmittelumgebung, ist das Dimer thermodynamisch begünstigt; es wird dabei jedoch destabilisiert. Dieser Trend bleibt auch bei steigender Lösungsmittelpolarität erhalten, während die geladene (Ionenpaar-)Struktur

aus dem Festkörper gleichzeitig eine Stabilisierung erfährt. Diese Beobachtung stimmt sowohl mit der Struktur im Kristall als auch mit der NMR-spektroskopischen Analyse sehr gut überein. Das Lösungsmittel Et_2O , aus dem die Kristalle erhalten wurden, begünstigt die Bildung geladener Spezies in dem Maße, dass der Energiegewinn durch Kris-

tallbildung trotzdem überwiegt. Polare Mischungsbestandteile in der NMR-Probe (Überschuss Diglyme, Et₂O) begünstigen also ihrerseits die Koexistenz von Dimeren und geladenen Spezies, was außerdem durch eine Analyse der ¹H, ⁷Li-HOE-Daten bezüglich einer 1:1-Mischung aus dem SSIP **1a** und dem Dimer **1b** (Kreise und Dreiecke in Abbildung 4b) gestützt wird. Zudem stimmt dies gut mit den extrahierten dipolaren Restkopplungen (RDCs) überein, die trotz Berücksichtigung der Flexibilität dieser Verbindungs-klasse nicht durch eine Struktur alleine beschrieben werden können.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die Kombination von Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie sowie theoretischen Überlegungen einen detaillierten Einblick in die Bildung der bisher unbekannten Lithiumlithat-Struktur ermöglicht. Diese unterstreicht die Vielfältigkeit von Lithiumspezies und die Wichtigkeit der systematischen Untersuchung. Das komplexe Verhalten von **1** in Lösung (abhängig von der Lösungsmittelpolarität und Lewis-basischen Additiven) erfordert weiterführende Untersuchungen, um ein vollständiges Bild zu erhalten. An diesem Punkt wird das untersuchte System am zuverlässigsten durch theoretische Methoden beschrieben. Ausgehend von den hier präsentierten Daten sollte die Lithiumspezies zudem mithilfe von Berechnungen chemischer Verschiebungen, zusätzlichen In-situ-Studien, NMR-Titrationen sowie (Tieftemperatur-)NMR-Experimenten in [D₁₀]Diethylether charakterisiert werden. Um im Vergleich mit anderen Verbindungen die Reaktivität und Selektivität beurteilen zu können, müssten zudem Reaktionsgeschwindigkeiten sowie kinetische Daten im Allgemeinen ermittelt werden.

Experimentelles

Für die NMR-spektroskopische Analyse wurden Kristalle von **1** aus der gekühlten Mutterlauge in NMR-Röhrchen überführt und in [D₈]Toluol gelöst; anschließend wurde das Röhrchen abgeschmolzen. ¹H-NMR (400.13 MHz, [D₈]Tol, 25 °C): δ = 7.89 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 3H, H5), 7.65 (d, ³J_{HH} = 2.8 Hz, 3H, H3), 7.51 (dd, ³J_{HH} = 4.1, 2.8 Hz, 3H, H4), 3.21 (m, 12H, H1'), 3.16 (m, 12H, H2'), 3.09 ppm (s, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (100.61 MHz, [D₈]Tol, 25 °C): δ = 172.5 (C2), 136.3 (C3), 130.0 (C5), 127.1 (C4), 71.2 (C2'), 69.6 (C1'), 58.3 ppm (C3'); ⁷Li-NMR (155.51 MHz, [D₈]Tol, 25 °C): δ = 1.60 ppm (s).

Einkristalle von **1** wurden aus perfluoriertem Polyetheröl bei tiefen Temperaturen und unter Stickstoff mithilfe der X-Temp2-Apparatur appliziert.^[25] Die Röntgenbeugungsdaten wurden bei 100-(0.2) K mit einer INCOATEC-Mikrofokus-Röntgenquelle^[26] mit Spiegel-Monochromator, Mo-K_a-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und einem Bruker-Smart-Apex-II-Detektor aufgenommen. Die Daten wurden semi-empirisch absorptionskorrigiert (SADABS).^[27] Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden mit SHELXS gelöst und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit SHELXL innerhalb des SHELXL-GUI verfeinert.^[28] Abstände und anisotrope Auslenkungsparameter wurden zur Stabilisierung des fehlgeordneten Modells mit Restraints modelliert (ausführliche Information zur Verfeinerung siehe SI). Zusätzlich zu den hier präsentierten Daten wurden direkt vor der Messung hergestellte Kristalle bei verschiedenen Temperaturen und Wellenlängen an der Advanced Photon Source gemessen. Die Qualität der erhaltenen Datensätze war denen der hier beschriebenen Messung jedoch nicht überlegen.

1: Li₃C₃₀H₅₁O₉S₃, $M = 672.71 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $a = 16.158(3)$, $b = 14.931(3)$, $c = 31.134(6) \text{ \AA}$, $V = 7511(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.242 \text{ mm}^{-1}$, $T = 100(0.2) \text{ K}$, 172801 gemessene Reflexe, 5410 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.1626$, 854 verfeinerte Parameter, $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.1167$, $wR_2[I > 2\sigma(I)] = 0.3639$, GOF = 1.560, Maxima der Differenzelektronendichte: 0.878/-0.489 e \AA^{-3} .

Eingegangen am 17. Juni 2014

Online veröffentlicht am 3. Oktober 2014

Stichwörter: Aggregation · Lithium · NMR-Spektroskopie · Röntgenbeugung · Theoretische Chemie

- [1] a) E. Carl, D. Stalke in *Lithium Compounds in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. Luisi, V. Capriati), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 1–32; b) H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130–7178; c) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334; d) D. B. Collum, A. J. McNeil, A. Ramirez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3002–3017; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3060–3077; e) T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 47–120; f) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206–2225; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276; g) B. Lucht, D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 1035–1042.
- [2] R. M. Fuoss, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2387–2399.
- [3] a) G. Wittig, F. J. Meyer, G. Lange, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1951**, *571*, 167–201; b) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 65–71.
- [4] a) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827–828; b) U. J. Bildmann, G. Müller, *Organometallics* **2001**, *20*, 1689–1691.
- [5] a) B. L. Lucht, M. A. Bernstein, J. F. Remnar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10707–10718; b) J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 976–978; c) N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stamper, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 969–970.
- [6] a) H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics* **1994**, *13*, 4398–4405; b) P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 147–153; c) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2174–2175; d) P. P. Power, X. Xiaojie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 358–359.
- [7] a) H. J. Reich, W. H. Sikorski, B. Ö. Gudmundsson, R. R. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4035–4036; b) F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9198–9202; c) F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2112–2121; d) L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, W. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6524–6525.
- [8] Siehe z.B.: a) L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789; b) S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744–1766; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830–1832; c) J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2376–2378; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2565–2567; d) R. Michel, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 4379–4386; e) D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168–2171; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256–2259; f) L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, B. D. Smith, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6058–6063.
- [9] a) H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 693–695; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 695–698; b) F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1477–1479; c) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 226–227; d) A. G. Avent, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, P. D. Lickiss, M. Mallien,

- J. D. Smith, A. D. Webb, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3259–3264; e) R. H. Cox, H. W. J. Terry, *J. Magn. Reson.* **1974**, *14*, 317–322; f) G. Fraenkel, M. P. Hallden-Abbertron, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5657–5664.
- [10] H. J. Reich, W. H. Sikorski, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 14–15.
- [11] a) A. C. Hoepker, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7985–7993; b) X. Sun, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2452–2458; c) J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4081–4086; d) A. C. Jones, A. W. Sanders, W. H. Sikorski, K. L. Jansen, H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6060–6061; e) H. J. Reich, W. H. Sikorski, A. W. Sanders, A. C. Jones, K. N. Plessel, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 719–729; f) F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2166–2178.
- [12] M. Granitzka, A.-C. Pöppler, E. K. Schwarze, D. Stern, T. Schulz, M. John, R. Herbst-Irmer, S. K. Pandey, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1344–1351.
- [13] Cambridge Structural Database, v5.34 (November 2012), Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, **2012**.
- [14] a) R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743–755; b) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802–3824; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3876–3899; c) D. R. Armstrong, W. Clegg, S. H. Dale, E. Hevia, L. M. Hogg, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3775–3778; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3859–3862; d) V. L. Blair, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8600–8604.
- [15] S. Freitag, W. Kolodziejski, F. Pauer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3479–3488.
- [16] A.-C. Pöppler, S. Frischkorn, D. Stalke, M. John, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3103–3107.
- [17] A.-C. Pöppler, H. Keil, D. Stalke, M. John, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7843–7846; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7963–7967.
- [18] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154119; c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [19] A. Klamt, G. J. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [20] H.-J. Werner, M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144116–144115.
- [21] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [22] B. Prascher, D. Woon, K. Peterson, T. Dunning, Jr., A. Wilson, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 69–82.
- [23] ORCA, v. 2.8, F. Neese, U. Becker, D. Ganiouchine, S. Koßmann, T. Petrenko, C. Riplinger, F. Wennmohs, Universität Bonn, **2010**.
- [24] H.-J. Werner et al., MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, **2010**, siehe <http://www.molpro.net>.
- [25] a) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178; b) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619; c) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 465–468.
- [26] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelsen, M. Ruf, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 885–891.
- [27] G. M. Sheldrick, SADABS, 2008/2; Universität Göttingen, **2008**.
- [28] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; c) P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya in *Crystal Structure Refinement—A Crystallographer's Guide to SHELXL, IUCr Texts on Crystallography*, Vol. 8 (Hrsg.: P. Müller), Oxford University Press, Oxford, **2006**; d) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [29] CCDC 1008655 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich..